

PAT-NO: JP406338497A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06338497 A  
TITLE: CHEMICAL VAPOR GROWTH METHOD

PUBN-DATE: December 6, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ISHIKAWA, HIROSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NEC CORP	N/A

APPL-NO: JP05126943  
APPL-DATE: May 28, 1993

INT-CL (IPC): H01L021/318 , H01L021/31 , H01L021/90

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a silicon nitride and silicon oxynitride film of high quality and excellent coating property having no moisture and carbon component in the film.

CONSTITUTION: The inside of a chamber 3 is made into a reduced pressure state about several torr, individual gases to be used for film formation are mixed inside a shower head electrode 4 for being introduced from the shower head electrode 4 into the chamber 3. High frequency voltage is impressed between the shower head electrode 4 and a lower part electrode 1 from high frequency power supply 12 so as to make gas mixed by the shower head electrode 4 inside the chamber 3 and to cause chemical reaction for forming a reactive intermediate. A film having an excellent coating property on a substrate 2 by this reactive intermediates. As reactant gas, **trisilylamine** 6 and ammonium gas are used when a nitride film is formed and when an oxynitride film is formed, nitrogen suboxide (N<sub>2</sub>O) gas is used in addition to **trisilylamine** 6 and ammonium gas.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-338497

(43)公開日 平成6年(1994)12月6日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/318

21/31

21/90

識別記号

C 7352-4M

B 7352-4M

C

P 7514-4M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-126943

(22)出願日 平成5年(1993)5月28日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 石川 拓

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

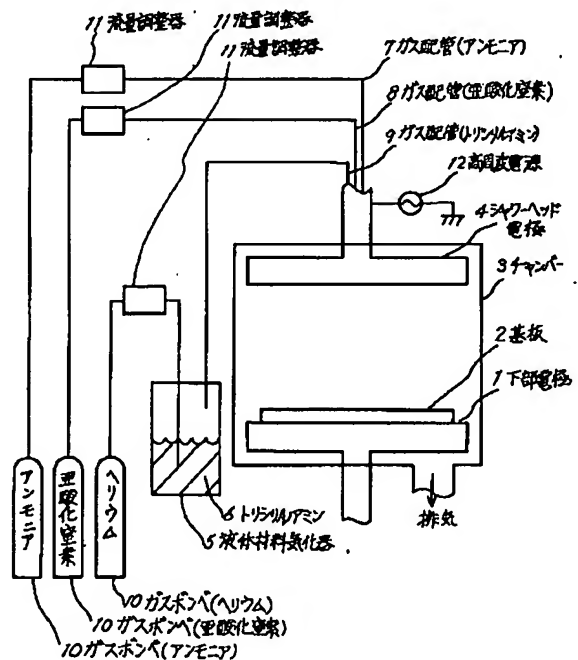
(74)代理人 弁理士 菅野 中

(54)【発明の名称】 化学気相成長法

(57)【要約】

【目的】 膜中に水分や炭素成分のない高品位、かつ被膜性の良いシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜を提供する。

【構成】 チャンバー3内を数torr前後の減圧状態にし、成膜に用いる個々のガスは、シャワーヘッド電極4内で混合され、シャワーヘッド電極4からチャンバー3内に導入する。シャワーヘッド電極4及び下部電極1間に高周波電源12により、高周波電圧を加え、シャワーヘッド電極4で混合されたガスを、チャンバー3内でプラズマ化し、化学反応を起して反応中間体を形成する。この反応中間体により、基板2上に被膜性の良い膜を形成する。反応ガスは、ナイトライド膜を形成する際は、トリシルアミン6とアンモニアガスを用い、オキシナイトライド膜を形成する際は、トリシルアミン6とアンモニアガスの他に亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)ガスを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応ガスをプラズマ化し、化学反応を生じさせて基板上に気相成長膜を成長させる化学気相成長法であって、

反応ガスは、少なくともシリコンソースガスとしてシリルアミン化合物を含むものであり、

気相成長膜は、シリコンナイトライド膜又はシリコンオキシナイトライド膜であることを特徴とする化学気相成長法。

【請求項2】 反応ガスは、前記シリルアミン化合物のほかにアンモニアガスを含むものであり、

気相成長膜は、シリコンナイトライド膜であることを特徴とする請求項1に記載の化学気相成長法。

【請求項3】 反応ガスは、前記シリルアミン化合物のほかにアンモニアガスと、亜酸化窒素ガスを含むものであり、

気相成長膜は、シリコンオキシナイトライド膜であることを特徴とする請求項1に記載の化学気相成長法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造法、特に配線層のパッシベーション膜（保護膜）を形成させる化学気相成長法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の微細化に伴い、半導体装置が構成する配線の間隔が1μm以下の非常に狭い設計ルールにより開発されている。このように非常に微細な配線を保護するため、従来シリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜が保護膜として配線を覆うように形成されてきた。しかし、このような微細配線では、配線間の隙間に保護するに十分な膜厚を持つシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜を形成することができず、また、配線間に大きな隙間（ボイド）を残したまま保護膜が形成され、ホトリソグラフィの際、ボイド内に残留していたガスが加熱を受けて爆発し、保護膜上に形成されたレジスト膜を吹き飛ばしてしまうという欠点がある。

【0003】このような現象は、保護膜の被膜性が良くないために発生する。そこで被膜性を改善するために、有機シラン、オゾンに過酸化水素、水を添加した反応ガスを用いたパルスプラズマ法による化学気相成長法により、酸化膜の被膜性を向上させる方法が提案された（特願平4-320973号）。また、ビスジターシャリプトキシアミノシランイミド〔(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)SiNH<sub>2</sub>〕<sub>2</sub>NHを用いたプラズマ気相化学成長法で、被膜性の良いシリコンオキシナイトライドを形成する方法も提案されている（特願平2-265242号）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、有機シラン、オゾンに過酸化水素、水を添加した反応ガスを用いたパ

ルスプラズマ法による化学気相成長法では、反応ガス内に水分があるため、どのようなプラズマによる改質効果を行ったとしても、形成された膜の中に水分がかなりの量で含まれてしまう。膜中に水分が多いと、配線金属が腐食されたり、外部からの水分が半導体装置内に入りやすくなり、保護膜としての性能が著しく低下してしまう。

【0005】また、ビスジターシャリプトキシアミノシランイミド〔(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)SiNH<sub>2</sub>〕<sub>2</sub>NHを用いたプラズマ気相化学成長法では、形成されたシリコンオキシナイトライド膜中にかなりの量で炭素が混入する。膜中に炭素成分があると、耐湿性が低下するほかに、下地の配線金属や絶縁膜との接着力が低下し、膜の剥がれが発生する。

【0006】本発明の目的は、膜中に水分や炭素のような成分のない高品位で、しかも被膜性の良い膜を形成させる化学気相成長法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明に係る化学気相成長法は、反応ガスをプラズマ化し、化学反応を生じさせて基板上に気相成長膜を成長させる化学気相成長法であって、反応ガスは、少なくともシリコンソースガスとしてシリルアミン化合物を含むものであり、気相成長膜は、シリコンナイトライド膜又はシリコンオキシナイトライド膜である。

【0008】また、反応ガスは、前記シリルアミン化合物のほかにアンモニアガスを含むものであり、気相成長膜は、シリコンナイトライド膜である。

【0009】また、反応ガスは、前記シリルアミン化合物のほかにアンモニアガスと、亜酸化窒素ガスを含むものであり、気相成長膜は、シリコンオキシナイトライド膜である。

## 【0010】

【作用】シリコンソースガスとしてのシリルアミン化合物を主成分とする反応ガスをプラズマ化して反応中間体を形成し、この反応中間体により、基板上にシリコンナイトライド膜、シリコンオキシナイトライド膜を形成する。

## 【0011】

【実施例】以下に、本発明による化学気相成長法の一実施例を図1に基づき詳細に説明する。図1は、本発明による化学気相成長法を実施するための化学気相成長装置を示す概略図である。

【0012】図1において、チャンバー3内を数torr前後の減圧状態にする。成膜に用いる個々のガスは、シャワーヘッド電極4内で混合し、シャワーヘッド電極4からチャンバー3内に導入する。ここで、チャンバー3内に上下に対向して設置されたシャワーヘッド電極4及び下部電極1間に、高周波電源12より、高周波電圧を加える。これにより、シャワーヘッド電極4内で混合

3

されたガスは、プラズマ化され、化学反応が起こり、下部電極1の基板2上に反応ガスによる膜が形成される。

【0013】反応ガスは、ナイトライド膜を形成する際は、トリシルアミン6とアンモニアガスを用い、オキシナイトライド膜を形成する際は、トリシルアミン6とアンモニアガスの他に亜酸化窒素( $N_2O$ )ガスを用いる。これらのガス中で、アンモニアガスと亜酸化窒素( $N_2O$ )ガスは、常温で気体のため、それぞれのガスボンベ10から流量調整器11を通してガス配管7、8からシャワーヘッド電極4へ個別に導入される。トリシ

ルアミン6については、常温で液体のため、キャリアガスとしてヘリウムを用い、ガスボンベ10からヘリウムを液体材料気化器5内のトリシルアミン6中に吹き込み、トリシルアミン6をヘリウムでバブリングし、気化されたトリシルアミン6をガス配管9からシャワーヘッド電極4へ導入する。また、液体材料気化器5に供給されるヘリウムの流量を流量調整器11で調整することにより、ガス配管9を通してシャワーヘッド電極4に導入されるトリシルアミン6の流量を決定する。

【0014】シャワーヘッド電極4から導入されるトリシルアミン6は、チャンバー3内でプラズマ化された際、化学反応を起こす。その際、トリシルアミン6は、反応中間体 $[-H_2Si(NH)-]_n$ を形成する。この反応中間体 $[-H_2Si(NH)-]_n$ 中のnは重合度を示し、成膜を行っている圧力(数torr)では、反応中間体同士の重合が進まず、nの値は、ほぼ1と見られる。

【0015】この中間体の化学式を見ると、中間体を構成する元素は、水素、窒素、シリコンの3種類のみである。これは、信頼性の高いシランを原料とするシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜に含まれているもののみであり、不純物の少ない高品位な膜質を提供することができる。

【0016】成膜反応時、この反応中間体は基板上に堆積し、基板表面を流動することにより、被膜性の良い膜を形成する。さらに基板表面を流動する反応中間体は、プラズマから基板へ入射する活性な粒子によって、重合が進む。この際、基板に入射する活性な粒子の入射エネルギーを調整すること、すなわち、シャワーヘッド電極4と下部電極1との間に加わる高周波電圧を変えることにより、反応中間体の重合する速度を変えることができる。これにより、図2のように、隣接する配線14、14間の微細なスペースを隙間なく被膜するような優れた被膜性をもつシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜13を形成することができる。図2中、16は基板、15は絶縁膜である。

【0017】ここで、図3に、種々の方法によるシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜の耐湿試験の結果を示す。試験の条件は、湿度100%、温

4

度125℃、2気圧の加圧状態に膜を放置して、膜中に侵入する水分を調べたものである。水や炭素を成膜材料として成膜されたシリコン膜中には、水分又は炭素が膜中に始めから含まれるため、それぞれ試験開始直後から膜中への水分の侵入が見られる。これに対し、シルアミン化合物によるシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜では、試験200時間後でも膜への水分の侵入は、見られない。

【0018】なお本実施例において、シルアミン化合物としてシルアミンを用いて説明しているが、シルアミン化合物としては、シルアミン以外に、 $(Si_2H_5)_3N$ 、 $(SiH_3NSiH_2)_3$ 、 $(SiH_3)_4N_2$ などを用いても同様な効果が得られる。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように本発明のプラズマによる化学気相成長法によれば、シリコンソースガスとしてシルアミン化合物を用いることにより、膜中に水分や炭素のような成分のない高品位、かつ被膜性の良いシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜を提供することができる。この高品位、かつ被膜性の良いシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜を半導体装置、例えばトランジスタに用いることにより、トランジスタへの水分の侵入を抑え、トランジスタのホットキャリア耐性を伸ばし、トランジスタの寿命を従来のものに比べ10%伸ばすことができる。

【0020】以上のように高品位、かつ被膜性の良いシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜を用いることにより、信頼性の高い半導体装置を供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るプラズマによる化学気相成長法を実施するための化学気相成長装置を示す概略図である。

【図2】本発明による化学気相成長膜を用いて製造した半導体装置を示す断面図である。

【図3】本発明によるシリコンナイトライド及びシリコンオキシナイトライド膜の耐湿試験の結果を示した図である。

【符号の説明】

- 1 下部電極
- 2 基板
- 3 チャンバー
- 4 シャワーヘッド電極
- 5 液体材料気化器
- 6 トリシルアミン
- 7 ガス配管(アンモニア)
- 8 ガス配管(亜酸化窒素)
- 9 ガス配管(トリシルアミン)
- 10 ガスボンベ
- 11 流量調整器
- 12 高周波電源

5

6

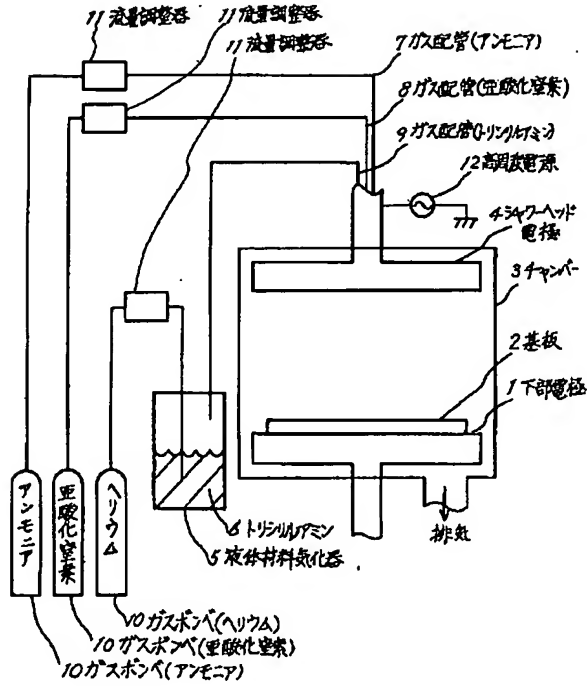
13 本発明によるシリコンナイトライド又はシリコン  
オキシナイトライド膜

15 絶縁膜

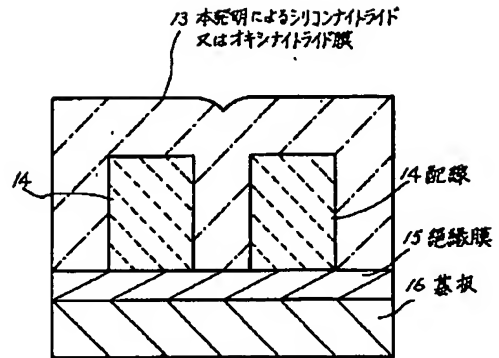
14 配線

16 基板

【図1】



【図2】



【図3】

